



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: 0 305 838
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88113596.6

(51) Int. Cl.4: B29C 33/64 , C08L 83/04 ,
C09D 3/82.

(22) Anmeldetag: 22.08.88

(30) Priorität: 31.08.87 DE 3729039

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.03.89 Patentblatt 89/10

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

(72) Erfinder: Seitzmann, Hans-Günther, Dr.
Oranienburger Strasse 100
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: Härer, Jürgen, Dr.
Johannes-Hesse-Strasse 3
D-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: Hoffmann, Hans-Josef
Brunnenstrasse 60
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

(54) Verwendung von Glycidoxypropylsilanol und Polydimethylsiloxanen und diese enthaltende
wässrige Formentrennmittel.

(57) Eine wässrige Lösung bzw. Suspension von Glycidoxypropylsilanol und Polydimethylsiloxanen mit einem
Zahlenmittel der Molmassen von mehr als 100.000 lässt sich als Formentrennmittel mit guten Trennwerten über
eine größere Anzahl von Formzyklen in der Kunststoffverarbeitung verwenden.

EP 0 305 838 A1

Verwendung von Glycidoxypropylsilanol und Polydimethylsiloxanen und diese enthaltende wässrige Formentrennmittel

Die Erfindung betrifft die Verwendung einer wässrigen Lösung bzw. Suspension, enthaltend Glycidoxypropylsilanol und ein Zahlenmittel der Molmassen von mehr als 100.000 aufweisende Polydimethylsiloxane als Formentrennmittel für Kunststoffe.

Es sind eine Reihe von verschiedenen Formentrennmitteln bekannt und im Handel erhältlich, die folgende Stoffe enthalten:

1. in Wasser lösliche Tenside;
2. Siliconöle, die organische Lösemittel enthalten;
3. organische Lösemittel enthaltende, vernetzbare Siliconharze und
4. Siliconlatices.

Die vorgenannten Formentrennmittel weisen neben einigen Vorteilen auch erhebliche Nachteile auf. So sind die Formentrennmittel der Gruppe 1 zwar biologisch gut abbaubar und ergeben eine gute Trennwirkung, werden jedoch bei jedem Trennzzyklus von der Form abgeschoben. Die Formentrennmittel der Gruppe 2 müssen zur Ausbildung eines dünnen Films auf der Form in organischen Lösemitteln gelöst werden. Da diese Lösemittel entzündlich sind und die Formentrennmittel auf ca. 160 °C heiße Formen aufgebracht werden, muß in explosionsgeschützten Anlagen gearbeitet werden. Verwendet man andererseits nicht brennbare halogenierte Kohlenwasserstoffe als Lösemittel, müssen wegen der sich bildenden Lösemitteldämpfe die üblichen Entsorgungsmaßnahmen getroffen werden. Auch Formentrennmitteln der Gruppe 2 müssen nach jedem Zyklus neu aufgetragen werden. Hinzu kommt, daß sie auf den Oberflächen des Formgegenstandes zurückbleiben, sodaß diese vor dem Lackieren erst gesäubert werden müssen.

Die Formentrennmittel der Gruppe 3 weisen infolge ihres Gehaltes an Lösemitteln die bereits diskutierten Nachteile auf, wenngleich sie über mehrere Formzyklen beständig bleiben. Die Formentrennmittel der Gruppe 4 sind zwar frei von organischen Lösemitteln, sind jedoch wenig abschiebestabil, so daß sie häufig neu aufgetragen werden müssen und zudem in der Praxis zu Formverschmutzungen führen. Es besteht daher ein Bedürfnis an Formentrennmittel, die frei von organischen Lösemitteln sind und über eine Vielzahl von Formzyklen nicht emeuert werden müssen.

Diese Aufgabe wird durch die erfindungsgemäß Verwendung einer wässrigen Lösung bzw. Suspension, enthaltend Glycidoxypropylsilanol und Polydimethylsiloxane mit den eingangs genannten Merkmalen, gelöst. Die erfindungsgemäß zu verwendenden Lösungen bzw. Suspensionen enthalten, abgesehen von Spuren von bei der Hydrolyse gebildetem Alkohol ausschließlich Wasser als Lösemittel, bilden in der Form einen abschiebestabilen, gut trennenden Film, welcher eine Reihe von Vulkanisationszyklen übersteht, und bleiben nicht an der Oberfläche der Formgegenstände haften, so daß eine Reinigung vor der Lackierung oder Verklebung nicht erforderlich ist.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Formentrennmittel, enthaltend 0,5 bis 3 Gew.-% Glycidoxypropylsilanol und 0,2 bis 2 Gew.-% eines Siliconlates, wobei der Siliconlatex etwa 25 bis 55 Gew.-% eines Polydimethylsiloxans mit einem Zahlenmittel der Molmassen von mehr als 100.000 in wässriger Emulsion enthält, in wässriger Lösung bzw. Suspension.

Das erfindungsgemäß einzusetzende Glycidoxypropylsilanol ist eine bekannte Verbindung, die sich durch Hydrolyse von handelsüblichem 3-Glycidoxypropyl-trimethoxy- oder -ethoxysilan mit verdünnten Säuren, vorzugsweise Essigsäure, bei pH-Werten von 4 bis 4,5 erhalten läßt. Das Hydrolyseprodukt kann neben dem Glycidoxypropylsilanol noch weitere Hydrolyseprodukte (durch Ringöffnung der Epoxigruppe) und Kondensationsprodukte (durch Reaktionen an der Silanolgruppe), enthalten. Siliconlatices mit den Merkmalen gemäß der Erfindung sind handelsübliche Verbindungen.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von bevorzugten Ausführungsbeispielen und Vergleichsbeispielen näher erläutert.

45

Beispiel 1.

50

a) Herstellung von Glycidoxypropylsilanol.

In einem Dreihalskolben mit Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler wurden 500g Wasser mit verdünnter Essigsäure auf einen pH-Wert von 4 bis 4,5 Mol eingestellt. Anschließend wurden 15g Glycidoxypropyltriethoxsilan zugetropft; dabei wurde auf 90 °C erwärmt. Diese Temperatur wurde 1 Stund beibehalten.

b) Herstellung des Trennmittels.

10 Die nach Stufe a erhaltene abgekühlte Silanolösung wurde mit einem Polydimethylsiloxan-Latex unter Röhren vermischt, der folgende Eigenschaften aufwies:
 anionisch stabilisierte Emulsion,
 Zahlenmittel der Polydimethylsiloxan-Molmasse über 100.000
 Gehalt an nicht flüchtigen Bestandteilen 40 Gew.-%,
 15 spezifisches Gewicht 1,02
 pH-Wert 11,2
 Viskosität 1000 cps.
 Das Produkt ist im Handel erhältlich.

20 Beispiel 2.

Analog zu der Verfahrensweise des Beispiels 1 wurde ein Formentrennmittel mit einem Gehalt an 3 Gew.-% Glycidoxypropylsilanol und 1 Gew.-% Siliconlatex hergestellt.

25 Beispiel 3.

Analog zu der Verfahrensweise des Beispiels 1 wurde ein Formentrennmittel mit einem Gehalt an 1,3 Gew.-% Glycidoxypropylsilanol und 0,22 Gew.-% Siliconlatex hergestellt.

Als Testform wurde eine Konstruktion verwendet, die eine obere Rundplatte mit einem Durchmesser von 85 mm, versehen mit 16 Sechskantschrauben M12, eine untere Rundplatte, welche mit Rillen versehen war, in die sich der Kautschuk preßte, und einen zwischen den Rundplatten befindlichen Kautschukrohling umfaßte. Es wurde eine Kautschukmischung der folgenden Zusammensetzung verwendet:

35 SBR 100 Gew.-Teile
 Stearinäure 1 Gew.-Teil
 ZnO 10 Gew.-Teile
 Alterungsschutzmittel 1 Gew.-Teil
 40 Paraffin (42 - 44 °C) 1 Gew.-Teil
 HAF-Ruß 70 Gew.-Teile
 Beschleuniger 1 Gew.-Teil
 Schwefel 0,8 Gew.-Teile

45 Die Vulkanisationsbedingungen waren wie folgt:

Vulkanisationstemperatur: 170 °C
 Vulkanisationszeit: 7 Minuten
 Druck: 150 bar.

50 Zur Durchführung der Trennprüfungen wurde das Trennmittel auf die obengenannte Form aufgesprührt und 30 min bei 150 °C eingebrannt. Anschließend erfolgte die Verpressung.

Die oberen und unteren Rundplatten wurden in einer Zerreißmaschine senkrecht getrennt. Die maximalen Trennwerte wurden aufgezeichnet. Anschließend erfolgten weitere Verpressungen und Trennungen ohne erneutes Auftragen von Trennmitteln.

Die mit den Trennmitteln gemäß den Beispielen 1 bis 3 erhaltenen Ergebnisse sind in der am Schluß der Beschreibung befindlichen Tabelle zusammengefaßt.

Unter den obengenannten Bedingungen wurden weiterhin Vergleichsversuche Nr. I bis VIII durchgeführt, wobei im einzelnen die folgenden Zusammensetzungen geprüft wurden:

- 5 I: ohne Trennmittel
- II: lösemittelhaltiges Siliconharz (handelsüblich)
- III: 1 %-iges Tensid (Alkansulfonat) in Wasser (handelsüblich)
- IV: 1 % Siliconlatex gemäß Beispiel 1
- V: 3 % Glycidoxypropylsilanol gemäß Beispiel 1
- VI: 3 % hydrolysiertes Aminoethyl-aminopropyl-triethoxysilan (handelsüblich)
- VII: 5 %-iges gamma-Aminopropyl-triethoxysilan
- VIII: 3 %-iges hydrolysiertes Vinyltriethoxysilan.

Gemische des Siliconlatex gemäß Beispiel 1 mit den hydrolysierten Silanen gemäß dem Vergleichsbeispiel VI, VII und VIII waren nicht stabil und ergaben daher keine brauchbaren Formentrennmittel.

- 15 Die Ergebnisse der Vergleichsversuche sind ebenfalls in der am Schluß der Beschreibung befindlichen Tabelle zusammengefaßt.

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Formentrennmittel gemäß den Beispielen 1 bis 3 der Erfindung eine ausgezeichnete Trennwirkung auch im zehnten Formzyklus ergeben. Gegenüber den Einzelkomponenten (Vergleichsversuche Nr. IV und V) ergeben sich für die erfindungsgemäßen Kombinationen synergistische Wirkungen. Schließlich weisen die Trennmittel der Erfindung gegenüber dem Vergleichsbeispiel II den Vorteil der Lösemittelfreiheit auf.

Tabelle

(Trennwerte in N)					
	Beispiel	1. Trennwert	2. Trennwert	5. Trennwert	10. Trennwert
30	1	7	6	7	7
	2	12	15	17	20
	3	7	7	8	8
Vergleichsbeispiel					
35	I	45	45	45	45
	II	9	9	8,5	9
	III	8	12	20	40
	IV	8	11	15	25
	V	40	35	17	15
	VI	16	20	35	45
	VII	45	45	45	45
	VIII	45	45	45	45

45

Ansprüche

1. Verwendung einer wässrigen Lösung bzw. Suspension, enthaltend Glycidoxypropylsilanol und ein Zahlenmittel der Molmassen von mehr als 100.000 aufweisende Polydimethylsiloxane, als Formentrennmittel für Kunststoffe.
2. Formentrennmittel, enthaltend 0,5 bis 3 Gew.-% Glycidoxypropylsilanol und 0,2 bis 2 Gew.-% eines Siliconlatex, wobei der Siliconlatex etwa 25 bis 55 Gew.-% eines Polydimethylsiloxans mit einem Zahlenmittel der Molmassen von mehr als 100.000 in wässriger Emulsion enthält, in wässriger Lösung bzw. Suspension.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 3596

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)						
A	US-A-3 872 038 (STAUFFER CHEM. CO.) * Ansprüche; Beispiele * ----	1	B 29 C 33/64 C 08 L 83/04 C 09 D 3/82						
A	EP-A-0 202 494 (TORAY SILICONE CO.) * Ansprüche; Spalte 3, Zeile 39; Spalte 5, Zeilen 1-7, 11, 26-38 *	1							
A	DE-A-1 913 684 (UNION CARBIDE CORP.). * Ansprüche; Beispiel 1 *	1							
RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)									
B 29 C C 08 L C 09 D									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchesort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>27-09-1988</td> <td>NILSSON</td> </tr> </table> <p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelddatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	27-09-1988	NILSSON
Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	27-09-1988	NILSSON							

